

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-134595
 (43)Date of publication of application : 28.05.1996

(51)Int.Cl. C22C 38/00
 C22C 38/50
 C22C 38/58
 C23C 2/12
 C23C 2/28

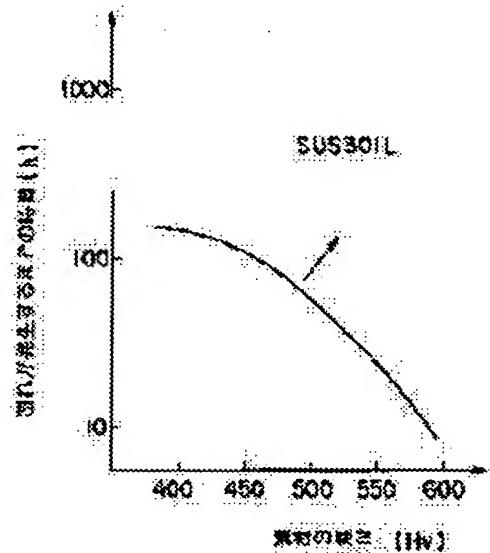
(21)Application number : 06-278140 (71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
 (22)Date of filing : 11.11.1994 (72)Inventor : TENTO MASAYUKI
 YAMAMOTO AKIO
 SATO EIJI

(54) HIGH STRENGTH STAINLESS STEEL SHEET EXCELLENT IN STRESS CORROSION CRACKING RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a high strength stainless steel sheet most suitable for automobile engine gasket and excellent in stress corrosion cracking resistance.

CONSTITUTION: A plating layer, composed essentially of aluminum, is formed by 0.1–20 μm on the surface of a stainless steel sheet which has a composition containing, by weight, $\leq 0.2\%$ C, $\leq 5\%$ Si, $\leq 10\%$ Mn, 12–20% Cr, 5–10% Ni, and $\leq 0.2\%$ N and having –50 to 100-Md value computed from the components and in which martensitic phase is regulated to $\geq 20\%$ by volume ratio by means of cold rolling at $\geq 10\%$ following the application of plating composed essentially of aluminum to the surface of the steel sheet after final annealing and also Vickers hardness is regulated to 400–600. This steel sheet has excellent stress corrosion cracking resistance in a salt water environment and also has high strength and superior workability and can be suitably used for gasket and spring.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.1998
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than abandonment the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application] 30.10.2000
 [Patent number]
 [Date of registration]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-134595

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl.⁸
C 22 C 38/00
38/50
38/58
C 23 C 2/12
2/28

識別記号 庁内整理番号
302 H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願平6-278140

(22)出願日

平成6年(1994)11月11日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 天藤 雅之

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 山本 章夫

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 佐藤 栄次

東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社内

(74)代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

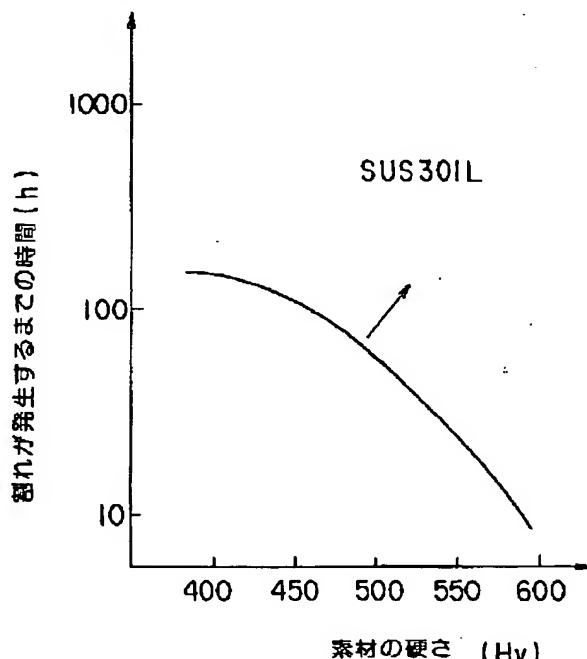
(54)【発明の名称】 耐応力腐食割れ特性に優れた高強度ステンレス鋼板

(57)【要約】

【目的】 自動車エンジンガスケットに最適で、耐応力腐食割れ特性に優れた高強度ステンレス鋼板を供給する。

【構成】 重量%でC:0.2%以下、Si:5%以下、Mn:1.0%以下、Cr:12~20%、Ni:5~10%、N:0.2%以下を含有し、成分から計算されるMd値が-50以上、100以下で、最終焼鈍後に鋼板表面にアルミを主体とするメッキを行い、その後に10%以上の冷間圧延をすることによりマルテンサイト相を体積率で20%以上とし、ピッカース硬さが400以上、600以下に調整した表面にアルミを主体としたメッキ層を0.1~20μm有することを特徴とする高強度ステンレス鋼板。

【効果】 塩水環境中での耐応力腐食割れ特性に優れ、かつ高強度で加工性も良好でガスケット、バネに適している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で

C : 0.2以下、

Si : 5%以下、

Mn : 10%以下、

Cr : 12%~20%、

Ni : 5%~10%、

N : 0.2%以下を含み残部がFeおよび不可避的不純物からなり、10%以上の圧下率の冷間圧延によって生じた体積率で20%以上のマルテンサイト相と残留オーステナイト相の混合組織を有し、ピッカース硬さで400以上を有するステンレス鋼板の表面にA1を主体とする0.1~20μmのメッキ層を有することを特徴とする耐応力腐食割れ特性に優れた高強度ステンレス鋼板。

【請求項2】 請求項1記載の成分に、さらに重量%で

Cu : 0.2%~2%、

Mo : 0.1%~3%、

Nb : 0.05%~0.5%、

Ti : 0.05%~0.5%、

V : 0.05%~0.5%の1種または2種以上をステンレス鋼中に含有することを特徴とする請求項1記載の耐応力腐食割れ特性に優れた高強度ステンレス鋼板。

【請求項3】 A1メッキ層中にSiを1%以上、20%以下含有することを特徴とする請求項1または2記載の耐応力腐食割れ特性に優れた高強度ステンレス鋼板。

【請求項4】 下式で定義されるMd値が-50以上、100以下を満足し、ピッカース硬さで400以上、600以下を有することを特徴とする請求項1または2記載の自動車エンジンのメタルガスケット用耐応力腐食割れ特性に優れた高強度ステンレス鋼板。

$$Md = 550 - 460 (\%C + \%N) - 9 \times \%Si - 8 \times \%Mn - 14 \times \%Cr - 29 (\%Ni + \%Cu) - 19 \times \%Mo$$

【請求項5】 請求項1または2に記載の鋼組成を有し、かつ下式で定義されるMd値が-50以上、100以下を満足する鋼板の表面にA1を主体とする厚さ0.1~20μmのメッキを施した後、10%以上70%以下の圧下率の冷間圧延により、その金属組織を体積率で20%以上のマルテンサイト相と残留オーステナイト相の混合組織とし、ステンレス鋼のピッカース硬さを400以上、600以下に調整することを特徴とする自動車エンジンのメタルガスケット用耐応力腐食割れ特性に優れた高強度ステンレス鋼板の製造方法。

$$Md = 550 - 460 (\%C + \%N) - 9 \times \%Si - 8 \times \%Mn - 14 \times \%Cr - 29 (\%Ni + \%Cu) - 19 \times \%Mo$$

【請求項6】 A1メッキ層中にSiを1%以上、20%以下含有することを特徴とする請求項5記載の自動車エンジンのメタルガスケット用耐応力腐食割れ特性に優

れた高強度ステンレス鋼板。

【請求項7】 冷間圧延後表面にA1を主体としたメッキ層を有するステンレス鋼板を、300°C~550°Cの温度範囲で1分~10時間熱処理することにより、アルミメッキ層中にステンレス鋼中のFeあるいはNiを拡散せしめることを特徴とする請求項5記載の自動車エンジンのメタルガスケット用メッキ密着性、バネ特性およびヘタリ性の優れた高強度ステンレス鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車等のエンジンガスケットに最適で、耐応力腐食割れ特性に優れた高強度ステンレス鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、高強度を要するステンレスバネ類あるいは自動車エンジンのメタルガスケットには、SUS304(18%-8%Ni)あるいはSUS301(17%Cr-7%Ni)等の準安定オーステナイト系ステンレス鋼が使用されてきた。これらは最終焼鈍後に冷間圧延することによりオーステナイト相中にマルテンサイト相を生成せしめ、その硬いマルテンサイト相により強度を著しく上昇させる一方、残留するオーステナイト相が延性に富むために、高強度で加工性にも優れているのが特徴である。

【0003】 ところが、上記鋼を塩水環境中で使用すると孔食を起点として応力腐食割れを生じることがある。自動車エンジンのメタルガスケットが使用中に割れが生じるのも、高温冷却水あるいは排気ガス凝縮水による応力腐食割れが原因である。その傾向は、冷間圧延率を上昇させて強度を増加させると顕著になるため、上記環境中で使用される場合は冷間圧延率を下げ、強度を抑制してきた。図1は、冷間圧延率を変えて硬さを変化させたSUS301鋼板をU型に曲げ、沸騰飽和食塩水中に浸漬し、割れが発生するまでの時間を測定し、その割れ発生時間と素材硬さの関係を示したものである。素材硬さがHv400以上となると強度上昇とともに割れ発生時間が減少し、耐応力腐食割れ性が低下する。

【0004】 耐応力腐食割れ性を低下させないためには素材強度を低くすることが有効であるが、バネ等では強度を下げるときれ限界あるいはヘタリ特性等が低下し、素材の有する特性を十分活用できなくなる。

【0005】 さらに、自動車エンジンのメタルガスケットでは、シール性を確保するためにビード加工を施し、そこでのバネ特性、すなわち強度がガスケットの特性を左右する。素材の強度低下は、耐応力腐食割れ抑制には有効であるが、メタルガスケットの必要特性であるバネ特性を著しく低下させるのである。

【0006】 特開平5-271878、特開平5-279812、特開平5-279736の各公報では、上記高強度ステンレス鋼の耐応力腐食割れ特性を改善するた

めに、鋼材成分あるいはその製造方法を規定しているが、その効果は十分とはいえない。さらに応力腐食割れの起点が孔食であるために、Cr, Mo等の耐食性改善元素を多量に添加することも考えられるが、それら元素の多量添加は素材の相バランスを崩し、冷間圧延中にマルテンサイト相が生成しなくなり、強度および加工性が不十分となるばかりでなく、製造コストも著しく上昇する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高強度ステンレス鋼の耐応力腐食割れ特性を強度低下させずに改善し、自動車等のエンジンガスケット用等の高温あるいは塩水環境で耐久性に優れた高強度鋼材を供給することを目的とする。すなわち、図1において強度を維持したまま割れ発生までの時間が長くなる鋼材（図中矢印の方向）を製造することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、下地となる高強度ステンレス鋼の成分、金属組織、硬さを最適範囲に規定し、割れ発生の起点となる孔食発生を十分抑制し得るアルミメッキ層をその表面に形成させることにより、素材の強度を低下させることなく、本質的に耐応力腐食割れ特性を改善する。これにより下地ステンレス鋼の有する優れた強度、加工性を最大限活かすことを可能にする。

【0009】

【作用】本発明において重要なのは下地となるステンレス鋼の特性とその表面のアルミメッキ層の厚みである。ここでは、最初に下地となる高強度ステンレス鋼の成分、金属組織、硬さの規定理由について詳細に説明する。

C：マルテンサイト相を硬くし、強度を上昇させる有効な元素である。しかし、過度に含有すると粗大な炭化物を形成し、ガスケットあるいはバネ素材として重要な疲労特性を劣化させるとともに、加工性も低下するためにその含有量を0.2%以下とした。

【0010】Si：鋼中に含有する不可避的元素で、マルテンサイト相を硬くし、加工後の低温時効熱処理によって強度をさらに上昇させるのに有効である。過度に添加すると加工時に必要な延性が低下する他に、割れ感受性が上昇し、鋼とメッキ層界面の凹凸を起点として加工時あるいは使用時に割れを生じるため、その含有量を5%以下とした。

Mn：不可避的な含有元素であるが、適度に含有するとマルテンサイト相が十分生成せず、強度・延性が低下するためにその含有量を10%以下とした。

【0011】Cr：ステンレス鋼の基本元素であり、ス

$$\begin{aligned} M_{d} = & 550 - 460 (\%C + \%N) - 9 \times \%Si - 8 \times \%Mn \\ & - 14 \times \%Cr - 29 (\%Ni + \%Cu) - 19 \times \%Mo \dots (1) \end{aligned}$$

【0017】M_d値が-50未満ではオーステナイト相

テンレス鋼として必要な耐食性を得るためにには少なくとも12%以上の含有量が必要である。しかし、過度に添加するとマルテンサイト相中のフェライト相の強度が低下するため、その含有量を12%以上～20%以下とした。

【0012】Ni：マルテンサイトの生成量を調整するのに有効な元素であるが、Ni含有量が10%を超えると相当量の冷間圧延を施しても強度上昇に十分なマルテンサイト生成量が得られない。また、冷間圧延前にマルテンサイト相が生成しておらず、その後の冷間圧延によってマルテンサイト相を形成させ、より有効に強度を上昇させるためにはその含有量は5%以上としなければならない。

【0013】N：鋼中に含有する不可避的元素であるが、マルテンサイト相を硬くし、強度を上昇させる有効な元素である。しかし、過度に添加すると加工時に必要な延性を低下させる他に、割れ感受性が上昇し、鋼とメッキ層界面の凹凸を起点として加工時あるいは使用時に割れを生じるため、その含有量を0.2%以下とした。

【0014】CuおよびMoは下地ステンレス鋼の耐食性向上に有効で、メッキできない鋼板端部、切断面、加工部の耐食性低下を抑制する。また、Nb, Ti, Vの添加は、ガスケットあるいはバネ等に加工した後の時効熱処理で、強度上昇、耐へタリ性改善、バネ限界値の上昇を大きくする効果を有する。いずれの元素も過度に添加すると延性、切り欠き感受性を低下させ、鋼とメッキ層界面の凹凸を起点として加工時あるいは使用時に割れを生じるため、その添加量を請求項2で記載した範囲に規定した。

【0015】その他に不可避的に含有する不純物としてS, P, O等があるが、これら元素が過多に含まれると介在物を形成し、加工性、疲労特性が著しく低下するため

S: 0.01%、O: 0.01%、P: 0.05%以下に抑制することが望ましい。また、これら元素の含有量低下にはAl, Ca, Mg, アクチノイド系希土類元素(La, Ce等)の微量添加、重量%で0.05%以下の添加が有効である。

【0016】ステンレス鋼の金属組織は、高強度でさらにガスケット等に加工できるだけの延性を有する必要がある。そのためには延性に富むオーステナイト相中に硬いマルテンサイト相を体積率で最低20%以上含ませることが必要である。さらにガスケットで必要な強度・延性を得る方法として、鋼中に含まれる各成分を調整し下記(1)式で示されるM_d値を-50以上、100以下に制御し、冷間圧延における歪によってマルテンサイトを生成させる方法が有効である。

が安定となり、所定の強度にするためには相当量の冷延

率を要し、延性・加工性の低下が著しくなる。一方、 M_d 値が 100 を超えるとオーステナイト相が過度に不安定となり、焼鈍後の冷却中にマルテンサイト相が生成する。冷間圧延によりマルテンサイト相を生成させ、より有効に強度を上昇させるためには、 M_d 値を -50 以上、100 以下としなければならない。この(1)式を満足した成分で、マルテンサイト相を 20% 以上とし、ガスケットあるいはバネ等で必要な硬さ、ピッカース硬さ 400 以上とするためには最低 10% 以上の圧延率が必要である。尚、自動車メタルガスケット用として十分な加工性を有し、加工時にメッキ界面の凹凸を起点として割れが生じないようにするためには、冷延率を 70% 以下に抑え、ピッカース硬さを 600 以下としなければならない。

【0018】上記高強度ステンレス鋼の耐応力腐食割れ特性を向上させる表面アルミメッキ層は、その厚みが最も重要である。アルミメッキ層は、腐食環境中でステンレス鋼を卑電位に保持し、ステンレス鋼の腐食を防止する。アルミメッキを犠牲陽極するために腐食液と反応し、メッキ層が時間とともに消耗する。従って、その腐食環境中での腐食速度を考慮し、メッキ厚みを決める必要がある。通常のガスケットでの塩水環境雰囲気では、そのメッキ厚みは最低 0.1 μm 必要であるが、20 μm を超えるメッキ厚みは、ガスケットの使用環境あるいはその他通常の塩水環境下では必要としない。メッキ層の成分はアルミを主体とすれば、犠牲陽極の効果を調整するために他の金属元素等を含有しても本発明の効果は十分発揮される。また、メッキ成分の融点を調整し、メッキ工程での効率を改善するためにメッキ層中に Si を 1% 以上、20% 以下添加することも有効である。

【0019】本発明において、いずれのメッキ方法においてもその効果に変わりはないが、コスト等を考慮した工業的かつ有効なアルミメッキ工程は溶融アルミメッキである。ただし、上記範囲のステンレス鋼を冷間圧延し、所定の強度に上昇させた後に溶融アルミメッキを施すと、メッキ時の加熱により強度の低下を招き、材質を一定に維持することが難しい。従って、アルミメッキを施した後に強度を上昇させるための冷間圧延をすることが望ましい。そして、冷間圧延の際にステンレス鋼の板厚減少とともに、メッキ厚みも減少するために、冷間圧延後にその厚みが 0.1 μm 以上、20 μm 以下となるように冷間圧延前の溶融アルミメッキ厚みを調整しなければならない。

【0020】さらに、アルミメッキした上記鋼を冷間圧延した後に、ステンレス鋼・メッキ層界面の密着性改善と下地ステンレス鋼のバネ特性、ヘタリ特性改善のため 300°C ~ 550°C の温度範囲で時効熱処理を施すことが有効である。時効熱処理温度が 300°C 未満、あるいは時効熱処理時間が 1 分未満では時効の効果が十分現れず、550°C を超える時効熱処理温度では下地ステンレス鋼の強度が低下する。また 10 時間を超えて時効熱処理をしてもその効果は飽和しており、工業上意味がない。

【0021】

【実施例】表 1 に供試鋼の化学成分を示す。記号 A ~ C は工場で製造された冷延鋼板で、冷間圧延後に焼鈍された通常の製品である。記号 D ~ H および I は実験室で溶解、熱間圧延、冷間圧延、最終焼鈍し得られた鋼板である。これら鋼板にアルミメッキを施し、その後に強度を上げるための冷間圧延（調質圧延）を行った。調質圧延後に一部の鋼板ではさらに時効熱処理を行った。表 2 にその冷間（調質）圧延率、時効熱処理条件、冷間圧延後のアルミメッキ厚さ、素材硬さ（ピッカース硬さ）、マルテンサイト生成量（体積率）を示す。

【0022】表 3 は、これら供試材を使って応力腐食割れ試験をした結果を示す。応力腐食割れ試験は、上記材を半径 5mm で U 字状に曲げ、その状態で沸騰飽和食塩水中に浸漬し、割れが発生するまでの時間で評価した。さらに、実際のガスケットの環境に近い 0.2% の塩素イオンを含む 200°C の高温水中に 500 時間浸漬し、割れの発生の有無を観察した。その結果も併せて表 3 に示す。

【0023】表 3 よりアルミメッキ層を有する鋼板は優れた耐応力腐食割れを示し、200°C の高温水中において応力腐食割れを生じなかった。しかし、下地ステンレス鋼が本発明成分範囲内でも冷間圧延率が高すぎて硬さが 600 を超えるもの（表中 No. 9）、あるいは本発明成分範囲外でガスケットに必要な硬さ 400 を得るために高圧延率としたもの（表中 No. 24, 25）は、延性不足のために試験前の U 曲げ加工時に割れが発生し、上記用途には不適である。さらに、表中 No. 4 は耐応力腐食割れ特性には優れているが、圧延率が低いため硬さが 400 未満で、バネ限界値（Kb 値：60 kg/mm² 未満）が低く、U 曲げ加工後のヘタリも大きいことから、ガスケットあるいはバネ用途には適さないといえる。

【0024】

【表 1】

	C	S i	Mn	P	S	N i	C r	N	M d 値	
A	0.023	0.51	1.10	0.025	0.001	7.24	17.22	0.015	68	本発明成分
B	0.054	0.60	0.87	0.030	0.008	8.81	18.08	0.026	-8	本発明成分
C	0.010	3.12	3.22	0.016	0.001	6.90	15.19	0.070	47	本発明成分
D	0.105	2.76	2.60	0.019	0.002	6.97	14.73	0.044 Cu : 0.40	27	本発明成分
E	0.015	1.21	0.96	0.023	0.004	5.96	16.23	0.121 Ti : 0.21	69	本発明成分
F	0.030	0.64	1.25	0.032	0.003	7.21	17.05	0.080 Mo : 0.93	19	本発明成分
G	0.015	2.30	0.86	0.020	0.003	6.86	16.91	0.020 Nb : 0.12	71	本発明成分
H	0.026	0.48	1.26	0.023	0.001	7.03	17.34	0.025 V : 0.08, Ti : 0.12	66	本発明成分
I	0.056	0.35	1.04	0.026	0.002	12.41	18.36	0.043	-124	比較鋼成分

(成分の単位は重量%)

【0025】

【表2】

No	銅種	冷間圧延率(%)	時効熱処理条件	アルミニウムメッキ厚み(mm)	母材硬さ(Hv)	マルテンサイト生成量(%)	
1	A	27	430°C・1h	なし	380	23	比較条件
2	A	45	430°C・1h	なし	460	36	比較条件
3	A	55	430°C・1h	なし	520	49	比較条件
4	A	8	430°C・1h	8	220	5	比較条件
5	A	27	430°C・1h	3	370	21	本発明条件
6	A	45	なし	1	400	33	本発明条件
7	A	45	430°C・1h	1	450	34	本発明条件
8	A	55	430°C・1h	0.6	520	48	本発明条件
9	A	80	430°C・1h	0.3	620	72	比較条件
10	B	50	430°C・1h	なし	430	35	比較条件
11	B	50	430°C・1h	0.7	420	33	本発明条件
12	C	30	430°C・1h	なし	540	45	比較条件
13	C	30	430°C・1h	2	530	42	本発明条件
14	D	30	430°C・1h	なし	540	43	比較条件
15	D	30	430°C・1h	2	520	40	本発明条件
16	E	30	430°C・1h	なし	470	37	比較条件
17	E	30	430°C・1h	2	460	36	本発明条件
18	F	45	430°C・1h	なし	450	35	比較条件
19	F	45	430°C・1h	2	420	30	本発明条件
20	G	45	430°C・1h	なし	510	37	比較条件
21	G	45	430°C・1h	2	490	36	本発明条件
22	H	45	430°C・1h	なし	470	36	比較条件
23	H	45	430°C・1h	2	460	33	本発明条件
24	I	70	430°C・1h	なし	450	26	比較条件
25	I	70	430°C・1h	2	440	25	比較条件

【0026】

【表3】

No	鋼種	沸騰食塩水中での 0.2%Cl ⁻ イオン 平均割れ発生時間 を含む 200°C高温水		
		(h)	での割れ発生の有無	
1	A	125	有り	比較条件
2	A	78	有り	比較条件
3	A	43	有り	比較条件
4	A	>500	無し	比較条件
5	A	>500	無し	本発明条件
6	A	>500	無し	本発明条件
7	A	>500	無し	本発明条件
8	A	480	無し	本発明条件
9	A	(U曲げ加工時に割れ発生)		比較条件
10	B	125	有り	比較条件
11	B	>500	無し	本発明条件
12	C	12	有り	比較条件
13	C	>500	無し	本発明条件
14	D	57	有り	比較条件
15	D	>500	無し	本発明条件
16	E	43	有り	比較条件
17	E	>500	無し	本発明条件
18	F	57	有り	比較条件
19	F	>500	無し	本発明条件
20	G	32	有り	比較条件
21	G	>500	無し	本発明条件
22	H	97	有り	比較条件
23	H	>500	無し	本発明条件
24	I	(U曲げ加工時に割れ発生)		比較条件
25	I	(U曲げ加工時に割れ発生)		比較条件

【0027】

【発明の効果】本発明の高強度ステンレス鋼板は、耐応力腐食割れ特性に優れ、自動車等のエンジンガスケットあるいはバネ等に必要な硬さ、加工性、バネ特性、ヘタリ特性を有し、産業上寄与するところは極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】素材(SUS301L)の硬さと、沸騰飽和食塩水中における割れ発生までの時間の関係を示す図。

【図1】

